

Е. А. ШИЛОВ

ПЕРЕДАТОЧНЫЕ МЕХАНИЗМЫ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкинским 21 II 1938)

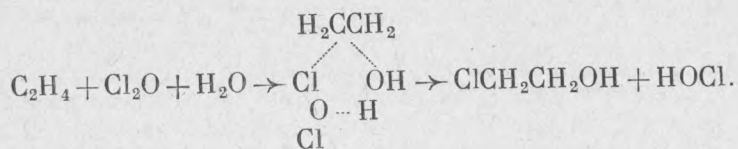
Исследования последних лет весьма подвинули понимание механизма присоединения по двойной связи. Оказалось, что этого рода реакции никогда не идут тем путем, который ранее казался само собой понятным и необходимым. Никогда именно присоединение по двойной связи не развивается как простая бимолекулярная реакция, но всегда требует участия третьей молекулы, причем роль участника могут принять на себя как нарочно добавленные или случайно присутствующие катализаторы, так и молекулы растворителя или стенок сосуда.

Особенно очевиден становится механизм присоединения в тех случаях, когда реакция развивается консекутивно. Так например, присоединение свободной хлорноватистой кислоты к этилену следует закону (1):

$$-\frac{d[C_2H_4]}{dt} = l[HOCl]^2 = l_1K[Cl_2O],$$

где K есть константа равновесия $2HOCl \rightleftharpoons Cl_2O + H_2O$.

В этой реакции самой медленной стадией является очевидно образование окиси хлора из хлорноватистой кислоты, между тем как присоединение этилена происходит сравнительно гораздо быстрее. Так как, с другой стороны, в результате реакции получается 2-хлорэтанол, а не эфир хлорноватистой кислоты, необходимо допустить участие молекулы воды, и тогда неизбежной становится такая общая схема присоединения:

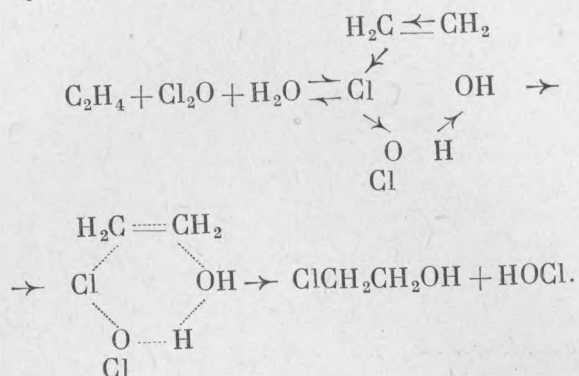


Опираясь на принципы, установленные «английской школой» химиков (2), этой схеме нужно дать следующее толкование*.

Молекула окиси хлора, сближаясь с молекулой этилена, ее поляризует и присоединяется к ее отрицательному концу. К концам новой

* Кроме некоторых деталей мои взгляды отличаются от представлений английской школы, во-первых, в том, что я предвижу гораздо большее значение и пространство замыкания кольца, и, во-вторых, в том, что я шире применяю новые идеи, чем английские химики.

полярной системы притягивается молекула воды. Кольцо «критического комплекса» замыкается, заряды нейтрализуются, и молекула распадается на устойчивые соединения:



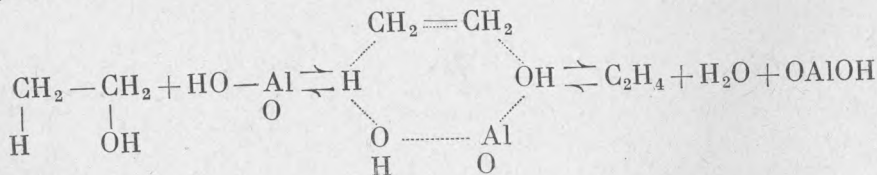
Стрелки в формулах указывают на перенос или смещение электронов.

Можно считать установленным, что аналогичный механизм действует при присоединении к непредельным соединениям хлора (3), брома (4) и эфиров бромноватистой кислоты (5).

Мы имеем право, я думаю, распространить применение описанного механизма на другие реакции присоединения и расщепления. Тогда возникнет гипотеза, которая приведет к весьма простым и убедительным схемам течения многих органических реакций.

Как пример я рассмотрю реакцию дегидратации этанола и обратную ей гидратацию этилена. Как известно, эти реакции могут идти только в присутствии специфических катализаторов. Я выберу как типический катализатор окись алюминия и придам активной форме катализатора строение OAlOH^* .

По аналогии с реакцией присоединения окиси хлора к этилену мы придем естественно к такому представлению химического процесса:



Форма критического комплекса является общей для реакции присоединения воды к этилену и для обратной реакции дегидратации спирта.

Электронно-динамическая картина процесса представляется для данного случая в таком виде. Молекула этанола сама по себе не может отщепить молекулу воды. Этому препятствуют, во-первых, стереохимические условия вант-гоффского тетраэдра и, во-вторых, — в гораздо большей степени ** — необходимость высокой степени поляризации или, иными словами, значительной активации молекулы.

* Известно, что прокаленная окись алюминия лишена каталитических свойств. Таким образом необходимо допустить известную степень ее гидратации. С другой стороны, в форме OAlOH атом алюминия наиболее ненасыщен координативно. Отсюда понятен выбор формулы катализатора.

** Если бы только стерические препятствия имели значение, то в качестве катализатора могли бы служить любые полярные соединения, имеющие средство к гидро-

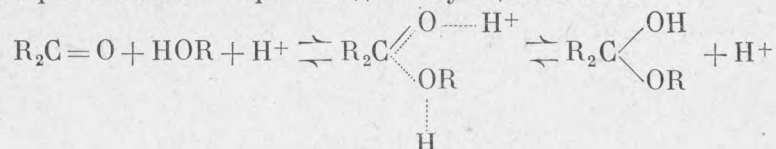
Роль катализатора начинается с того, что координативно ненасыщенный атом алюминия с его секстетом электронов стремится овладеть гидроксильной группой этанола. В виду этого однако его собственная гидроксильная группа поляризуется и сближается с противоположно поляризованным атомом водорода в метильной группе этанола. В результате замыкается кольцо критического комплекса.

Аналогичное кольцо мы видели уже в механизме присоединения хлорноватистой кислоты к этилену. Они появляются и в других реакциях. Однако это только распространенное, но не обязательное условие. Когда критический комплекс строится при участии ионов, кольца может и не образоваться (см. примеры ниже).

Развитые здесь представления имеют некоторые общие черты с мультиплетной теорией катализа, по крайней мере с той ее частью, которая касается механизма действия катализаторов. В частности постулат мультиплетной теории, по которому катализатор действует по крайней мере двумя точками, часто—но не всегда—оправдывается в наших механизмах. Сходным образом в обеих гипотезах одна и та же схема служит для выражения прямой и обратной реакции. Новая гипотеза, в отличие от мультиплетной теории, указывает однако место и роль каждого атома всех участников реакции. Она приводит вместе с тем к представлению, что во многих реакциях реагирующие молекулы обмениваются атомами с катализатором. Этого тоже нет в мультиплетной теории.

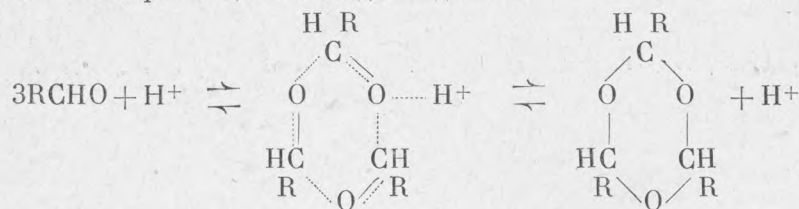
Как пример применения гипотезы я дам механизмы нескольких типичических органических реакций, не обосновывая их с химической и кинетической стороны. Развить и обосновать эти и другие механизмы я имею в виду в другом более обширном изложении. Ради упрощения схем я опускаю также электронные пертурбации во время реакции.

1. Образование и распад полуацеталей:

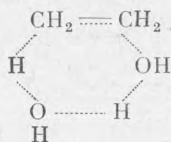


Образование и гидролиз сложных эфиров идет аналогичным образом через промежуточную форму ортоэфира.

2. Полимеризация альдегидов:



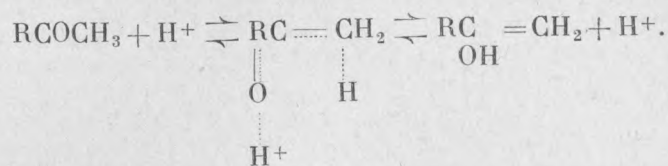
кислу, например вода или хлористый водород, так как они могли бы образовать критический комплекс вида:



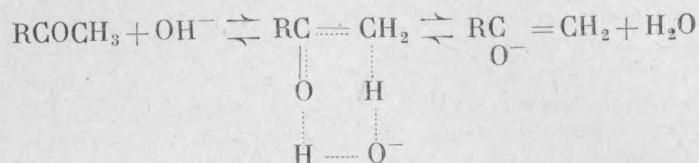
Однако такие вещества способны содействовать отщеплению воды по связи C—C лишь у очень лабильных соединений (например хлористый водород у триарилэтанолов).

3. Кето-енольная таутомерия:

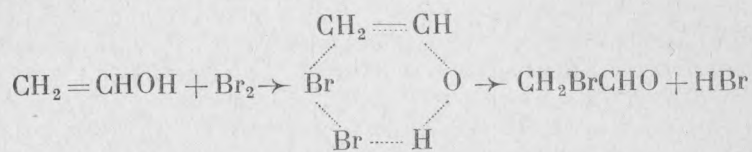
а) В присутствии водород-иона:



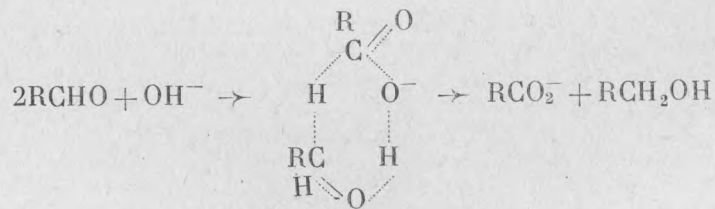
б) В присутствии щелочи:



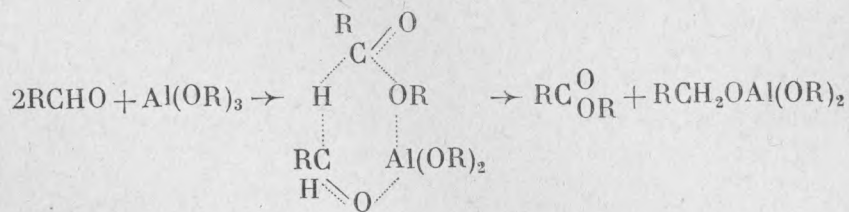
4. Бромирование енола:



5. Реакция Канницаро

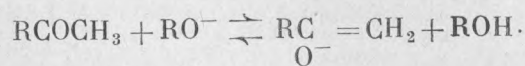


6. Реакция Тищенко



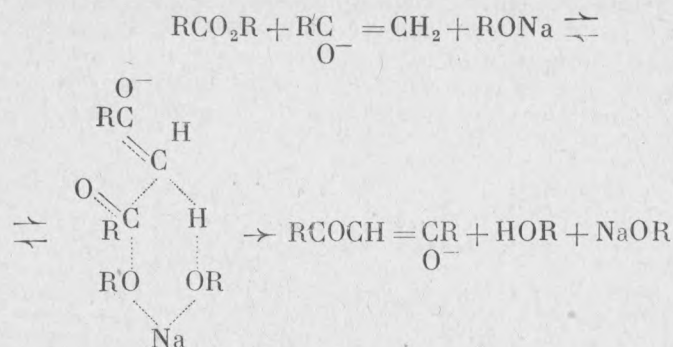
7. Конденсация Клайзена*:

Первая стадия реакции состоит в образовании енола:



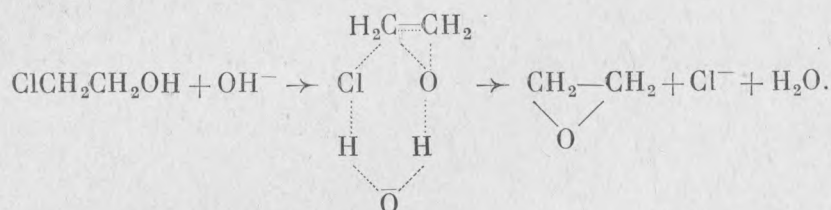
* Предлагаемый механизм клайзеновской конденсации стоит гораздо ближе к представлениям Арндта и Эйстерта⁽⁶⁾, чем к гипотезам В. Хюкеля⁽⁷⁾ и Г. В. Челинцева⁽⁸⁾.

Вторая стадия представлена схемой:



Реакция может идти также через енольную форму сложного эфира, если данный эфир енолизируется легче кетона.

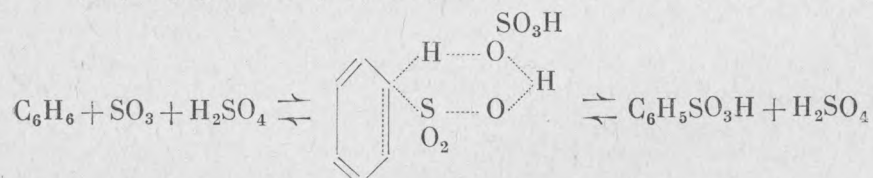
8. Образование окисей:



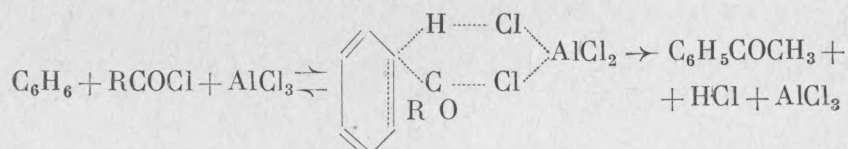
Этот случай важен как пример образования трехчленного кольца

9. Замещения в ароматических системах:

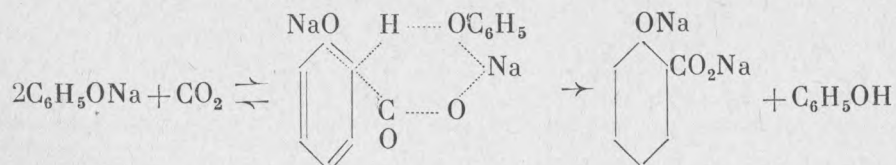
а) Сульфирование углеводов и гидролиз сульфокислот:



б) Реакция Фридель-Крафтса:



в) Синтез салициловой кислоты:



Аналогичным образом можно построить механизмы для множества других случаев. Нужно однако иметь в виду, что реакция может идти через несколько последовательных стадий. В таких случаях строение критического комплекса для каждой стадии должно быть, понятно, рассмотрено отдельно.

Изложенные представления не распространяются на все органические превращения. В ряде случаев органические реакции избирают несомненно другие пути, в частности через ионные или цепные механизмы.

Однако уже рассмотренных примеров достаточно, я думаю, чтобы прийти к заключению, что большинство органических реакций должно подпасть под действие принципов, изложенных в настоящем сообщении.

Ивановский химико-технологический институт.

Поступило
10 II 1938.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Шилов, Каняев и Отменникова, ЖФХ, 8, 909 (1936). ² R. Robinson, Outline of an Electrochemical (Electronic) Theory of the Course of Organic Reactions (1932); Ingold, Chem. Reviews, 15, 225 (1934); J. Baker, Tautomerism (1934). ³ Шилов, Каняев и Отменникова, ЖФХ, 8, 909 (1936); 10, 123 (1937). ⁴ Robertson, Clare, Naught a. Paul, Journ. Chem. Soc., 335 (1937); Hanson a. Williams, ibid., 1059 (1930); Williams, ibid., 979 (1932); Davies a. Davies, ibid., 602 (1928); Anantakrishnan a. Ingold, ibid., 184 (1935). ⁵ Bartlett a. Stanley Tarbell, Journ. Amer. Chem. Soc., 58, 466 (1937). ⁶ Arndt u. Eistert, Ber. D. Chem. Ges., 69, 2381 (1936). ⁷ W. Hückel, Theoretische Grundlagen d. organ. Chemie, 1 Aufl., I, 172 (1931). ⁸ Г. В. Челинцев, ДАН, 1, 393 (1935); ЖОХ, 6, 650 (1936).